Über die Einwirkung von Aldehyden auf Diacetylmonoxim und verwandte Substanzen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn.

Von

Johannes Friedrichsen

aus Hollingstedt (Schleswig).

Bonn 1930.

Druck: L. Neuendorff, Bonn, Franziskanerstraße 1a.

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Dilthey.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Theoretischer Teil.

Diacetyl, sowie sein leichter zugängliches Monoxim sind schon häufig Gegenstand von Kondensationsversuchen mit Aldehyden gewesen. In neuerer Zeit hat besonders Diels [1]) die Kondensation aromatischer Aldehyde mit Diacetylmonoxim eingehend studiert und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

In alkalischer Lösung, allerdings unter bestimmten Bedingungen, kondensiert sich Diacetylmonoxim z. B. mit Benzaldehyd leicht unter Austritt einer Molekel Wasser und Bildung einer normalen Benzylidenverbindung

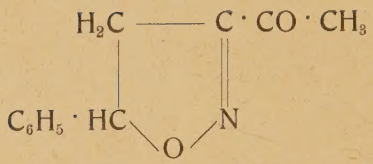
$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C(:NOH) \cdot CO \cdot CH_3 \quad (I),$$

bei welcher nach dem Resultat der Beckmann'schen Umlagerung der Aldehydrest nicht in die dem Carbonyl, sondern in die der Oximgruppe benachbarte CH_3-Gruppe eingetreten ist.

Genau nach der Vorschrift von Diels und Sharkoff arbeitend, haben wir diesen Körper dargestellt und uns davon überzeugt, daß er die nach der Theorie vorauszusehende Halochromie mit konz. Schwefelsäure deutlich gibt, doch nur für einen Moment, dann verschwindet die orangerote Farbe und es tritt wieder Farblosigkeit ein. Dieser Farbwechsel ist leicht verständlich, da schon Diels und Sharkoff feststellten, daß der Körper I sich mit Säure nach kurzer Zeit wahrscheinlich zum 3-Acetyl-5-phenyl-4,5-dihydroisoxazol

---

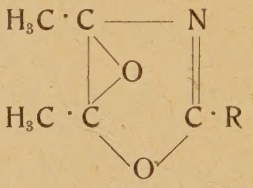
[1]) O. Diels und P. Sharkoff, B. 46, 1862 (1913).



(II)

isomerisiert.

Ganz anders verläuft nun aber nach Diels und Riley [1]) die Kondensation von Diacetylmonoxim mit aromatischen Aldehyden, wenn sie durch längeres Schütteln mit konz. wässeriger Salzsäure vorgenommen wird. Bei Anwendung von Benzaldehyd und Anisaldehyd bilden sich unter diesen Bedingungen Körper, die der allgemeinen Formel:



(III)

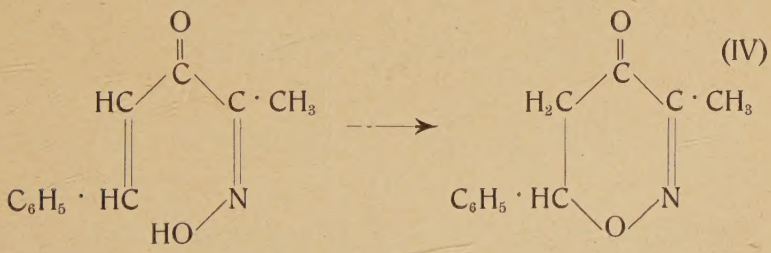
entsprechen und demgemäß Oxidoderivate eines Oxazols darstellen. In der Tat konnten die genannten Autoren den Oxido-Sauerstoff durch Reduktion entfernen und hierdurch zu Körpern kommen, die in ihren Eigenschaften Oxazolen vollständig entsprachen.

Wir hatten die Kondensation von Aldehyden mit Diacetylmonoxim schon aufgenommen, bevor uns die Diels'schen Arbeiten bekannt wurden. Zwar kondensierten wir in einer Lösung von Eisessig durch Einleiten von HCl-Gas, doch fanden wir, daß unsere Kondensationsprodukte mit denjenigen identisch waren, die Diels und Riley mit konzentrierter wässeriger Salzsäure erhalten hatten. Da unsere Darstellung bequemer war, auch die Verwendung fester, wasserunlöslicher Aldehyde erlaubte, haben wir unschwer feststellen können, daß die Reaktion für aromatische Aldehyde eine allgemeine ist, denn Piperonal, Benzaldehyd,

[1]) O. Diels und D. Riley, B. 48, 897 (1915).

Anisaldehyd, o-, m-, p-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd, Resorcylaldehyd und Zimtaldehyd liefern alle analoge Verbindungen.

Natürlich interessierte uns am meisten die Frage, ob wirklich, entsprechend der Annahme von Diels und Riley, bei dieser Kondensation die beiden Methylgruppen des Diacetylmonoxims unbeteiligt blieben. Es wäre nämlich möglich gewesen, daß die verschiedenen Resultate der alkalischen und sauren Kondensation ihre Erklärung gefunden hätten dadurch, daß in alkalischer Lösung die Reaktion an dem der Oxim-Gruppe benachbarten Methyl, in saurer Lösung jedoch an dem der CO-Gruppe benachbarten stattfände. Wenn in letztgenanntem Falle gleichzeitig eine Isomerisation durch Ringschluß vor sich ging, so müßten nach folgendem Schema:



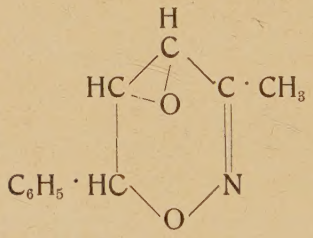
(IV)

Körper mit einem Isoxazinring entstehen, die bei der Desoxydierung Isoxazine oder auch, wenn Umlagerungen unterlaufen, Oxazine ergeben könnten. In beiden Fällen wären basische Verbindungen zu erwarten gewesen, was ja auch tatsächlich der Fall ist.

Ein Körper nach IV unterscheidet sich von III durch wesentlich verschiedene Funktion eines O-Atoms. Unsere Versuche, mit Hydroxylamin oder Semicarbazid eine Ketogruppe nachzuweisen, schlugen fehl. Andererseits aber zeigten unsere sämtlichen Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Diacetylmonoxim und seinen Verwandten beim Erhitzen mit Kaliumjodid in Eisessig so starke Jodabscheidungen, daß an dem Vorhandensein eines leicht abstoß-

baren Sauerstoffatoms nicht zu zweifeln war. Formel IV wurde somit unwahrscheinlich.

Auch noch aus einem anderen Grunde schied sie aus. In dem Bestreben, den Angriffspunkt des Aldehyds zu ermitteln, ersetzten wir die Methyl-Gruppen des Diacetylmonoxims wechselweise durch Phenyl und fanden, daß von den beiden isomeren Oximen $CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot CO \cdot C_6H_5$ und $CH_3 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot C_6H_5$ nur das erstgenannte glatt mit Aldehyden in Reaktion zu bringen war unter Bildung von Oxidokörpern, während der andere nicht reagierte [1]). Damit war die Bildung eines Fünfringes, im Sinne von Diels und Riley, zwar wahrscheinlich geworden, aber noch nicht bewiesen; denn auch unter Annahme eines Sechsrings ließe sich ein Oxydokörper, der nachher bei der Reduktion in ein Isoxazin übergeht, folgender Formel entspechend:



(V)

formulieren, wobei, wie in allen vorliegenden Fällen, die Lage des Oxido-Sauerstoffs unbestimmt bleibt.

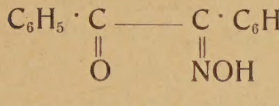
Die Wahl zwischen Fünf- und Sechsring war somit noch nicht zu treffen. Sie fiel zugunsten des Fünfrings dadurch aus, daß wir nach Ersatz beider Methyle im Diacetylmonoxim durch Phenyl, also durch Einwirkung von Aldehyden auf Benzilmonoxim zu ganz analogen Produkten mit Oxido-Reaktion kamen. Es ist Tatsache, daß sich Benzylmonoxim mit Benzaldehyd in Eisessig unter Einleiten von HCl-Gas glatt und in guter Ausbeute unter Wasserabspal-

---

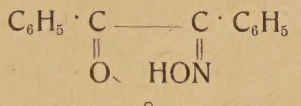
[1]) Ob wir tatsächlich dieses Oxim im freiem Zustand in Händen hatten, ist neuerdings zweifelhaft geworden. Es spielt aber für obige Betrachtungen keine Rolle.

tung zu einem Fünfringkörper mit Oxido-Eigenschaften kondensiert.

Wie aber erfolgt diese Reaktion? Benzilmonoxim existiert in zwei stereoisomeren Formen, von denen nach der neueren Beweisführung [1]) α- und β-Form den folgenden Formeln entsprechen:



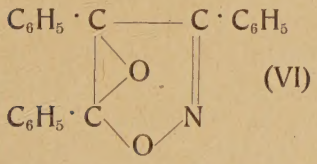
α



β

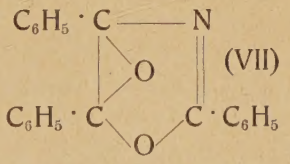
Da nun aber bekannt ist, daß die α-Form sich in Eisessig unter dem Einfluß von HCl-Gas in die β-Form umlagert, haben wir nur mit dieser zu rechnen. Beide Oxime lieferten denn auch identische Produkte.

Für die Oxido-Verbindung aus Benzaldehyd und Benzilmonoxim kommen nunmehr nur noch folgende beiden Formeln in Betracht:



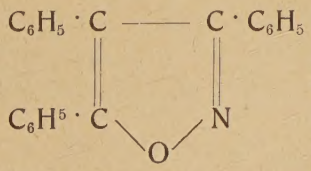
(VI)

und



(VII)

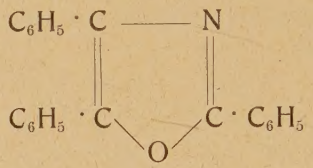
Diese unterscheiden sich, abgesehen von der Lage des Oxido-O-Atoms, dadurch, daß in VI ein Isoxazol-, in VII jedoch ein Oxazolring vorliegt. Hier mußte die Entscheidung durch Entfernung des Oxido-Sauerstoffs zu treffen sein, da aus VI das Triphenylisoxazol (VIII),



(VIII)

[1]) J. Meisenheimer, B. 54, 2, 3206 (1921).

welches schon von Schmidt [1]) erhalten und von Meisenheimer und Weibezahn [2]) in seiner Konstitution vollständig festgelegt wurde, aus VII jedoch das ebenfalls lange bekannte Triphenyloxazol (IX)



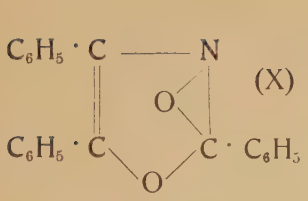
(IX)

entstehen müßte. Wir erwarteten, da der Oxidokörper aus β-Benzilmonoxim entstand, das Isoxazol (VIII) zu erhalten. Tatsächlich entsteht jedoch das Triphenyloxazol (IX), das sich in allen Punkten als identisch mit einem nach dem Verfahren von Zinin [3]) hergestellten Produkt erwies.

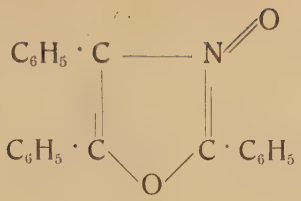
Somit ist die Konstitutionsaufklärung im wesentlichen geglückt. Wir tragen keine Bedenken, die Erfahrungen beim Benzilmonoxim auf Diacetylmonoxim zu übertragen und mit Diels und Riley anzunehmen, daß die Methylgruppen in saurer Lösung nicht mit Aldehyden reagieren. So bemerkenswert diese Tatsache im Rahmen einer Untersuchung reaktionsfähiger Wasserstoffatome auch ist, viel auffälliger muß uns der noch völlig dunkle Reaktionsmechanismus dieser Umsetzungen sein. Schon die Frage, aus welchem Wasserstoff und Sauerstoff das bei der Reaktion auftretende Wasser entsteht, gibt Rätsel auf. Läßt man das Wasserstoffatom des Chlorwasserstoffs außer Betracht, so müssen wohl die H-Atome der Oxim- und Aldehyd-Gruppen an der Wasserbildung beteiligt sein. Über das sich abspaltende O-Atom bestehen jedoch keine begründeten Vermutungen. Aus diesem Grunde ist auch die Lage des Oxido-Sauerstoffs schwer fixierbar. Wenn wir vorläufig mit Diels die Aethyloxydformel VII annehmen, so seien die Formeln:

---

[1]) B. 34, 3542 (1901).
[2]) B. 54, 3195 (1921).
[3]) A. 34, 191 (1840).

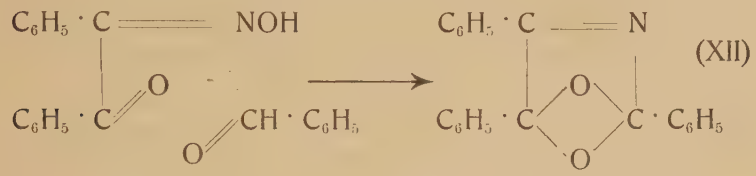


(X) und



(XI)

keineswegs ausgeschlossen, da auch hier dem O-Atom oxydierende Eigenschaften zukommen dürften. Schließlich wäre auch daran zu denken, daß die Reaktion nach folgendem, etwas durchsichtigerem, Schema zu einem acetalartigen Heterocyclus (XII) verlaufen könnte,



(XII)

wobei ein Endo-oxido-Körper entstünde, dessen Eigenschaften von denen eines Oxazols wohl nicht weit abweichen würden.

Zusammenfassung.

Die von Diels und seinen Schülern aufgefundene Reaktion von aromatischen Aldehyden mit Diacetylmonoxim wurde näher untersucht.

Es zeigte sich, daß die Annahme der genannten Autoren zu Recht besteht, daß sich bei dieser Reaktion Körper mit Oxido-oxazol-Ring bilden. Der Oxido-Sauerstoff konnte in allen Fällen an seinen Reaktionen erkannt werden. Daß bei dieser Reaktion in der Tat die CH_3-Gruppen unbeteiligt bleiben, geht daraus hervor, daß Benzilmonoxim, welches keine CH_3-Gruppen mehr hat, zu ganz analogen Produkten mit Aldehyden führt. Aus dem erhaltenen Triphenyl-oxido-oxazol konnte durch Reduktion das längst bekannte Triphenyloxazol erhalten werden.

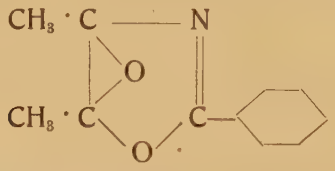
Versuchsergebnisse.

Kondensationen von Diacetylmonoxim mit aromatischen Aldehyden in saurer Lösung.

Das zu den nachstehend beschriebenen Versuchen benutzte Diacetylmonoxim wurde nach der Claisen'schen Methode aus Methyl-äthylketon und Amylnitrit in der von O. Diels und H. Jost [1]) beschriebenen Weise erhalten. Die Kondensation von Benz-, Anis- und Salicylaldehyd mit Diacetylmonoxim in Eisessiglösung wurde bereits von H. Wübken [2]) ausgeführt.

Benzaldehyd und Diacetylmonoxim.

2-Phenyl-4,5-dimethyl-(4,5)-oxido-oxazol.



Aus einer mit HCl-Gas gesättigten Lösung von molekularen Mengen Benzaldehyd und Diacetylmonoxim in Eisessig erhielt H. Wübken ein salzsaures weißes Produkt vom Schmelzpunkt 188°, aus dem sich die Base durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Ammoniumhydroxyd gewinnen ließ. Nach den Analysenresultaten handelt es sich um einen Körper, der sich aus je einem Mol Benzaldehyd und Diacetylmonoxim unter Austritt eines Mols Wasser gebildet hat. Aus Wasser umkristallisiert ergab sich ein

---

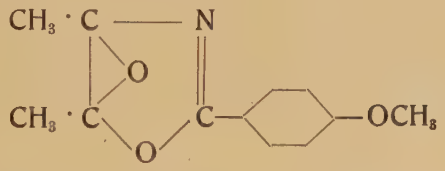
[1]) O. Diels und H. Jost, B. 35, 3292 (1902).

[2]) Dissertation von H. Wübken, Bonn (1928), S. 46 - 48.

Hydrat mit vier Molen Kristallwasser, das unscharf gegen 60° schmolz. Das wasserfreie Produkt zeigte den Schmelzpunkt 103—104°.

Anisaldehyd und Diacetylmonoxim.

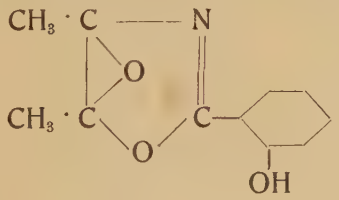
2-(4-Methoxyphenyl)-4,5-dimethyl-(4,5)-oxido-oxazol.



Molekulare Mengen von Anisaldehyd und Diacetylmonoxim ergaben, wie die Analyse zeigte, ein dem vorstehend beschriebenen analoges Produkt. Auch hier ließ sich aus dem salzsauren Salz in derselben Weise die Base gewinnen. Diese enthielt, aus Wasser umkristallisiert, zwei Mol Kristallwasser und zeigte den Schmelzpunkt 82/92°. Das wasserfreie Produkt schmolz bei 140°.

Salicylaldehyd und Diacetylmonoxim.

2-(2-Oxyphenyl)-4,5-dimethyl-(4,5)-oxido-oxazol.



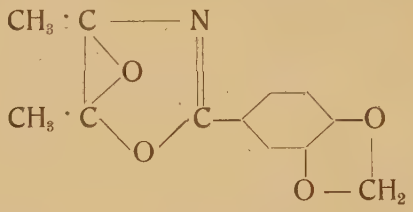
Aus entsprechenden Mengen von Salicylaldehyd und Diacetylmonoxim resultierten gelbweiße Kristalle, die Salzsäure so locker gebunden enthielten, daß schon nach 12-stündigem Liegen an der Luft der Salzcharakter verschwunden war. Die freie Base ergab nach dem Umkristallisieren aus Ligroin farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 104/105°.

Im Verlaufe dieser Arbeit wurden die vorstehenden Kondensationen wiederholt und die Beobachtungen des Autors im allgemeinen bestätigt gefunden.

Die Kondensation von Benzaldehyd und Diacetylmonoxim wurde auch in alkoholischer Lösung versucht. Sie verlief genau so wie die in Eisessig, nur war die Ausbeute geringer.

Piperonal und Diacetylmonoxim.

2-(3,4-Dioxymethylenphenyl)-4,5-dimethyl-(4,5)-oxido-oxazol.



1,5 g Piperonal und 1 g Diacetylmonoxim wurden in etwa 15 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit HCl-Gas gesättigt. Nach etwa 12-stündigem Stehen hatten sich aus der rötlich gefärbten Lösung größere Kristalle ausgeschieden. Diese wurden abgesaugt. Waschen mit Äther vertrugen sie nicht, sondern gingen dadurch in ein zähes Harz über. Es handelte sich demnach wohl nicht um ein salzsaures Salz. Um die anhaftende Salzsäure zu entfernen, wurde das Produkt mit verdünnter Ammoniaklösung behandelt. Dabei verlor sich die rote Farbe und es ergab sich ein gelbes körniges Produkt. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol resultierten farblose Nadeln, die im Vakuumexsikkator über Paraffinschnitzeln bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt wurden und dann den Schmp. 175 176° zeigten. Ausbeute 1,8 g.

Analyse:

CH-Bestimmuug:

0,2490 g Sbst. gaben: 0,5654 g CO_2 und 0,1062 g H_2O.

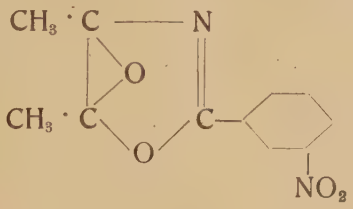
N-Bestimmung:

0,1834 g Sbst. gaben bei t = 19° und p = 753 mm Hg:
9,90 ccm N.

Ber. für $C_{12}H_{11}O_4N$ (M. G. 233):	Gefunden:
C = 61,8 %	61,90 %
H = 4,7 %	4,77 %
N = 6,0 %	6,25 %.

m-Nitrobenzaldehyd und Diacetylmonoxim.

2-(3-Nitrophenyl)-4,5-dimethyl-(4,5)-oxido-oxazol.



Aus einer Lösung von 3 g m-Nitrobenzaldehyd und 2 g Diacetylmonoxim in Eisessig ließ sich, nach dem Sättigen mit HCl-Gas, mit Äther ein braunes Öl ausfällen. Dieses konnte durch Verreiben mit wenig Wasser zum Erstarren gebracht werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol ergaben sich schließlich intensiv gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 159/160°.

Ein salzsaures Salz wurde nicht beobachtet. Die Ausbeute betrug 3,5 g.

Analyse:

CH-Bestimmung:

0,1318 g Sbst. gaben: 0,2716 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.

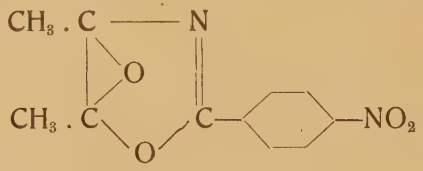
N-Bestimmung:

0,1108 g Sbst. gaben bei t = 23° und p = 766 mm Hg:
11,4 ccm N.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_4N_2$ (M. G. 234):	Gefunden:
C = 56,4 %	56,20 %
H = 4,3 %	4,40 %
N = 11,9 %	11,96 %.

p-Nitrobenzaldehyd und Diacetylmonoxim.

2-(4-Nitrophenyl)-4,5-dimethyl-(4,5)-oxido-oxazol.



1,5 g p-Nitrobenzaldehyd und 1 g Diacetylmonoxim wurden genau wie die voranstehenden Produkte kondensiert. Aus der braungefärbten Lösung ließen sich durch Zugabe von Wasser intensiv gelbe Kristalle ausscheiden. Diese lösten sich schwer in Benzol, leicht in Chloroform. Aus letzterem wurden sie umkristallisiert durch Hinzufügen von Petroläther. Schmelzpunkt 199/200°.

Ein salzsaures Salz wurde auch diesmal nicht bemerkt. Ausbeute 2,1 g.

Analyse:

CH-Bestimmung:

0,1604 g Sbst. gaben: 0,3304 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.

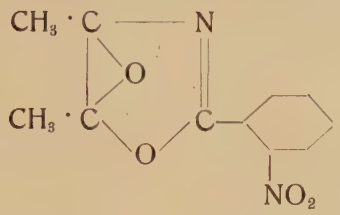
N-Bestimmung:

0,1482 g Sbst. gaben bei t = 23° und p = 753 mm Hg: 15,70 ccm N.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_4N_2$ (M. G. 234):	Gefunden:
C = 56,4 %	56,18 %
H = 4,3 %	4,38 %
N = 11,9 %	12,10 %.

o-Nitrobenzaldehyd und Diacetylmonoxim.

2-(2-Nitrophenyl)-4,5-dimethyl-(4,5)-oxido-oxazol.



Eine Lösung von 1,5 g o-Nitrobenzaldehyd und 1 g Diacetylmonoxim färbte sich beim Kondensieren mit HCl-Gas tiefbraun. Durch Hinzufügen von Äther ließ sich aus dieser Lösung ein braunes Öl abscheiden. Dieses war löslich in Wasser, Methyl- und Aethyl-Alkohol, doch ließ sich das Produkt aus diesen Lösungsmitteln nicht in fester Form, sondern nur wieder als Öl zurückgewinnen. In Chloroform und Benzol war der Körper unlöslich. Wurde nun dieses Öl, das infolge anhaftender Salzsäure stark sauer reagierte, mit 20-prozentiger Natronlauge gerade alkalisch gemacht, so schieden sich in kurzer Zeit gelbe körnige Kristalle aus. Diese lösten sich verhältnismäßig gut in Benzol. Sie wurden daraus umkristallisiert, indem das Benzol bis höchstens 50° erwärmt und dann die Lösung vorsichtig mit Petroläther überschichtet wurde. Nach mehreren Stunden schieden sich dann wieder die gelben Kristalle aus, die nach dem Abfiltrieren gut mit kaltem Benzol gewaschen wurden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren zeigte das Produkt den Schmelzpunkt 60—62°.

Die Kristalle enthielten wahrscheinlich Benzol eingeschlossen, denn wenn man sie fein zerrieb und im Vakuumexsikkator über Paraffinschnitzeln aufbewahrte, so nahm das Gewicht bis zu 6% ab und die Farbe veränderte sich nach orange. Diese Gewichtsabnahme entspricht einem Gehalt von $^1/_5$ Mol Kristallbenzol, der sich zu 6,24% berechnet. Ausbeute 1,5 g.

Analyse (der gewichtskonstanten orangefarbenen Substanz):

0,1292 g Sbst. gaben: 0,2678 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.

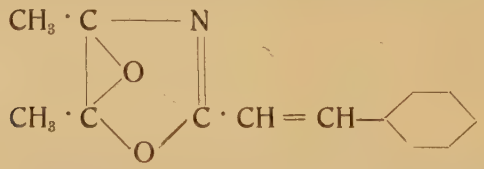
N-Bestimmung:

0,0931 g Sbst. gaben bei $t = 21^0$ und $p = 768$ mm Hg: 9,60 ccm N

Ber. für $C_{11}H_{10}O_4N_2$ (M. G. 234):	Gefunden:
C = 56,4 %	56,53 %
H = 4,3 %	4,57 %
N = 11,9 %	12,10 %.

Zimtaldehyd und Diacetylmonoxim.

2-Cinnamenyl-4,5-dimethyl-(4,5)-oyido-oxazol.



Aus der Kondensationslösung von 1,3 g Zimtaldehyd und 1 g Diacetylmonoxim wurde mit Wasser ein braunes Öl abgeschieden, das durch Abkühlen mit Hilfe einer Eis-Kochsalz-Kältemischung zum Erstarren gebracht werden konnte. Aus Alkohol, Eisessig und Benzol ließ sich das Produkt nicht kristallin erhalten. Wurde es dagegen in Chloroform gelöst und die Lösung vorsichtig mit Petroläther versetzt, so fielen schöne gelbliche Kristalle aus, die nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator bei 185° schmolzen. Augenscheinlich handelte es sich um ein salzsaures Salz, denn die Halogenprobe fiel auch nach Eintritt der Gewichtskonstanz positiv aus.

Ein halogenfreies Produkt konnte erhalten werden nach der Auflösung in verdünntem Ammoniak. Beim Abkühlen kristallisierte aus dieser Lösung ein gelber Körper vom Schmelzpunkt 131° aus.

Ausbeute der freien Base 1,6 g.

Analyse (der HCl-freien Substanz):

CH-Bestimmung:

0,1381 g Sbst. gaben: 0,3662 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.

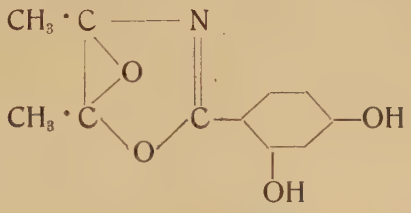
N-Bestimmung:

0,1292 g Sbst. gaben bei t = 18° und p = 757 mm Hg: 7,20 ccm N.

Ber. für $C_{13}H_{13}O_3N$ (M. G. 215):	Gefunden:
C = 72,5 %	72,37 %
H = 6,0 %	6,08 %
N = 6,5 %	6,51 %.

Resorcylaldehyd und Diacetylmonoxim.

2-(2,4-Dioxyphenyl)-4,5-dimethyl-(4,5)-oxido-oxazol.



Aus einer mit HCl-Gas gesättigten Lösung von 1,4 g Resorcylaldehyd und 1 g Diacetylmonoxim war nach etwa 15-stündigem Stehen ein blutrotes Produkt ausgefallen. Es war leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig und Chloroform und unlöslich in Benzol und Ligroin. Wie sich bei weiterer Untersuchung herausstellte, rührte die rote Farbe von einer Verunreinigung des Resorcylaldehyds her. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol verlor sich der Farbstoff, und man erhielt farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 225/226°. Ausbeute 1,3 g.

Analyse:

CH-Bestimmung:

0,1314 g Sbst. gaben: 0,2876 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.

0,1072 g Sbst. gaben bei t = 18° und p = 760 mm Hg:
6,00 ccm N.

Ber. für $C_{11}H_{11}O_4N$ (M. G. 221):	Gefunden:
C = 59,7%	59,69%
H = 5,0%	5,02%
N = 6,3%	6,53%.

Kondensationen von Diacetylmonoxim mit Benzaldehyd und m-Nitrobenzaldehyd auf alkalischem Wege.

Nach der Vorschrift von O. Diels und P. Sharkoff [1]) wurden molekulare Mengen von Diacetylmonoxim und Benzaldehyd mit 33-prozentiger Natronlauge kondensiert. Das erhaltene Kondensationsprodukt (Schmelzpunkt 142°), wurde dann, ebenfalls nach der Vorschrift der genannten Autoren [2]) mit konzentrierter Salzsäure in das bei 97/98° schmelzende Isomere umgewandelt. Dieser Körper unterschied sich von dem direkt mit HCl erhaltenen Produkt.

Auch das nach derselben Vorschrift [3]) mit Natronlauge kondensierte Produkt aus molekularen Mengen m-Nitrobenzaldehyd und Diacetylmonoxim war von dem auf Seite 15 beschriebenen durchaus verschieden.

Versuch, das von O. Diels und P. Sharkoff auf alkalischem Wege erhaltene Kondensationsprodukt von Diacetylmonoxim und m-Nitrobenzaldehyd in das auf saurem Wege hergestellte umzuwandeln.

1. 1 g des Kondensationsproduktes wurde in 5 ccm Eisessig gelöst und in die Lösung bis zur Sättigung HCl-Gas geleitet. Nach etwa 15-stündigem Stehen fiel beim

---

[1]) Dissertation von P. Sharkoff, Berlin 1913, S. 13.
[2]) ebenda S. 15.
[3]) ebenda S. 18.

Hinzufügen von Wasser ein flockiges bräunliches Produkt aus, das nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol sich als das Ausgangsmaterial erwies.

2. Eine andere Lösung von 1 g Kondensationsprodukt in Eisessig wurde auf dem Wasserbade $1^1/_2$ Stunden erwärmt und dabei HCl-Gas eingeleitet. Die Lösung färbte sich dabei dunkelbraun. Nach 15 Stunden ließ sich mit Äther ein schwarzbraunes harziges Produkt ausfällen. Offenbar handelte es sich um ein Zersetzungsprodukt.

Versuch, Diacetylmonoxim mit Benzaldehyd und Anisaldehyd mit Hilfe von Piperidin zu kondensieren.

1. Eine Lösung von 3,3 g Benzaldehyddipiperidid und 1,4 g Diacetylmonoxim in Alkohol wurde einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung braun. Nach dem Abkühlen kristallisierte aus der Lösung eine weiße Substanz aus, die sich als Ausgangsmaterial erwies.

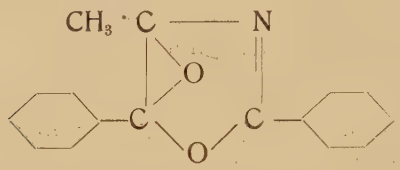
2. Die beiden Komponenten wurden, in demselben Mengenverhältnis wie oben, ohne Alkohol, aber mit etwas Piperidin im Überschuß einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten schieden sich aus der braunen Lösung Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol sich wiederum als Ausgangsprodukt erwiesen.

3) 2,4 g Anisaldehyd, 3,5 g Piperidin und 1,75 g Diacetylmonoxim wurden eine Stunde lang im Sandbade auf 160° erhitzt. Dabei nahm die Lösung eine rotbraune Farbe an. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in Äther aufgenommen und zur Entfernung des Piperidins und des Aldehyds mit 5-prozentiger Essigsäure und anschließend mit Bilsulfitlauge geschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb als Rückstand ein rotbraunes Öl, das in kurzer Zeit verharzte; es war offensichtlich ein Zersetzungsprodukt.

Kondensationen von Benzoylacetylmonoxim mit aromatischen Aldehyden in saurer Lösung.

Benzaldehyd und Benzoylacetylmonoxim [1]).

2,5-Diphenyl-4-methyl-(4,5)-oxido-oxazol.



Molekulare Mengen von Benzaldehyd (1 g) und Benzoylacetylmonoxim (1,6 g) wurden genau in derselben Weise wie bei den Kondensationen mit Diacetylmonoxim angegeben, in Eisessig unter Einleiten von HCl-Gas kondensiert. Aus der gelbbraunen Lösung ließ sich, nach etwa 15-stündigem Stehen, mit Äther ein weißes kristallines Produkt ausfällen, das bei 180—185° schmolz. Wahrscheinlich handelte es sich um ein salzsaures Salz, denn nach dem Waschen mit verdünntem Methylalkohol ergaben sich glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 153°. Der Körper löste sich leicht in Chloroform, Methyl- und Aethyl-Alkohol, schwer in Benzol und Wasser. Er enthielt 1 Mol Kristallwasser, denn sein Gewicht nahm nach $1^1/_2$-stündigem Erhitzen auf etwa 105° um 6,4% ab. Nach der Theorie müßte die Gewichtsabnahme 6,7% betragen. Ausbeute 1,9 g.

Analyse:

CH-Bestimmung (abs. trocken):

0,1016 g Sbst. gaben: 0,2838 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.

N-Bestimmung:

0,1039 g Sbst. gaben bei t = 23° und p = 761 mm Hg: 4,90 ccm N

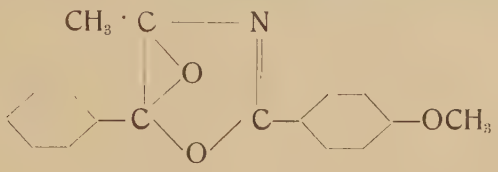
---

[1]) Darstellung: L. Claisen und O. Manasse, B. 22, 529 (1889.)

Ber. für $C_{16}H_{13}O_2N$ (M. G. 251):	Gefunden:
C = 76,4 %	76,20 %
H = 5,2 %	5,30 %
N = 5,6 %	5,44 %.

Anisaldehyd und Benzoylacetylmonoxim.

2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-(4,5)-oxydo-oxazol.



Aus einer Lösung von 1,3 g Anisaldehyd und 1,6 g Benzoylacetylmonoxim in Eisessig schied sich schon nach ungefähr 1-stündigem Einleiten von HCl-Gas eine rotbraune Kristallmasse ab. Die Farbe der Kristalle rührte jedoch von der Lösung her, denn nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Eisessig verschwand sie. Beim Behandeln mit verdünntem Ammoniak nahm das Produkt ein körniges Aussehen und weiße Farbe an. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert ergaben sich weiße Nadeln, die sich beim Abfiltrieren verfilzten. Die Substanz enthielt 3 Mol Kristallwasser, denn es ließ sich nach dem Trocknen bei 105° eine Gewichtsabnahme von 16,10 % feststellen (Ber. für 3 Mol Kristallwasser 16,12 %). Schmelzpunkt des wasserfreien Produktes 156/157°. Ausbeute 1,5 g.

Analyse:

CH-Bestimmung (abs. trocken):

0,1438 g Sbst. gaben: 0,3820 g CO_2 und 0,0673 g H_2O.

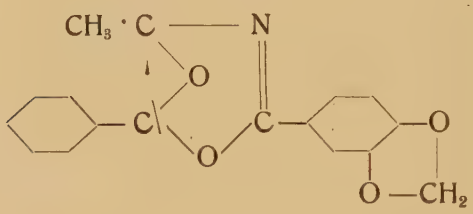
N-Bestimmung:

0,1520 g Sbst. gaben bei t = 23° und p = 756 mm Hg: 6,90 ccm N.

Ber. für $C_{17}H_{15}O_3N$ (M. G. 281):	Gefunden:
C = 72,6 %	72,45 %
H = 5,3 %	5,24 %
N = 5,0 %	5,20 %.

Piperonal und Benzoylacetylmonoxim.

2-(3,4-Dioxymethylenphenyl)-4-methyl-5-phenyl-(4,5)-oxido-oxazol.



Eine Lösung von 1,5 g Piperonal und 1,6 g Benzoylacetylmonoxim, die sich beim Einleiten von HCl-Gas rot färbte, schied schon nach knapp einer Stunde Kristalle aus. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Eisessig zeigten diese eine gelbbraune Farbe, die bei der Behandlung mit verdünnter Ammoniaklösung in gelblichweiß umschlug. Das Produkt war leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, etwas schwerer in Benzol. Aus letzterem umkristallisiert zeigten die nunmehr farblosen Kristalle den Schmelzpunkt 168/170°. Ausbeute 1,8 g.

Analyse:

CH-Bestimmung:

0,1050 g Sbst. gaben: 0,2666 CO_2 und 0,0414 g H_2O.

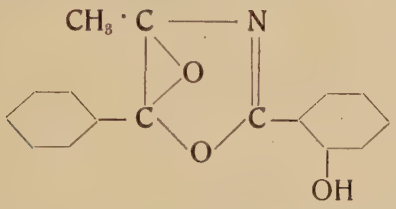
N-Bestimmung:

0,1218 g Sbst. gaben bei t = 21° und p = 754 mm Hg:
5,20 ccm N.

Ber. für $C_{17}H_{13}O_4N$ (M. G. 295):	Gefunden:
C = 69,1 %	69,25 %
H = 4,4 %	4,41 %
N = 4,7 %	4,91 %.

Salicylaldehyd und Benzoylacetylmonoxim.

2-(2-Oxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-(4,5)-oxido-oxazol.



Die rotgefärbte Kondensationslösung von 1,2 g Salicylaldehyd und 1,6 g Benzoylacetylmonoxim schied beim Hinzufügen von Äther ein dunkelrotes Öl ab, das nach kurzer Zeit erstarrte. Beim Übergießen dieses Produktes mit verdünnter Ammoniaklösung nahm es eine braune Farbe und körnige Struktur an. Der Körper löste sich leicht in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol. Aus Methylalkohol umgelöst ergaben sich Kristalle von gelblicher Farbe und dem Schmelzpunkt 130/131°. Ausbeute 1,4 g.

Analyse:

CH-Bestimmung:

0,1318 g Sbst. gaben: 0,3478 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.

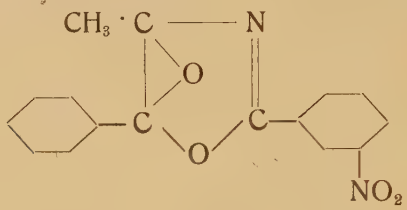
N-Bestimmung:

0,1518 g Sbst. gaben bei t = 20° und p = 756 mm Hg: 7,10 ccm N.

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3N$ (M. G. 267):	Gefunden:
C = 71,9%	71,97%
H = 4,9%	5,11%
N = 5,2%	5,42%.

m-Nitrobenzaldehyd und Benzoylacetylmonoxim.

2-(3-Nitrophenyl)-4-methyl-5-phenyl-(4,5)-oxido-oxazol.



Aus der in der üblichen Weise mit HCl-Gas kondensierten Lösung von 1,4 g m-Nitrobenzaldehyd und 1,6 g Benzoylacetylmonoxim ließ sich mit Äther ein gelbes Pulver ausscheiden. Dieses löste sich leicht in Benzol und Chloroform. Aus ersterem, unter Zusatz von Petroläther, umkristallisiert zeigten die gelben Kristalle den Schmelzpunkt 176/177°. Ausbeute 2,2 g.

Analyse:

CH-Bestimmung:

0,1202 g Sbst. gaben: 0,2850 g CO_2 und 0,0420 g H_2O.

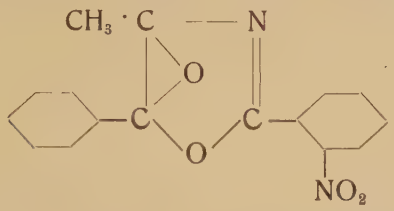
N-Bestimmung:

0,1205 g Sbst. gaben bei t = 20° und p = 763 mm Hg: 9,90 ccm N.

Ber. für $C_{16}H_{12}O_4N_2$ (M. G. 296):	Gefunden:
C = 64,8%	64,67%
H 4,0%	3,99%
N = 9,4%	9,61%.

o-Nitrobenzaldehyd und Benzoylacetylmonoxim.

2-(2-Nitrophenyl)-4-methyl-5-phenyl-(4,5)-oxido-oxazol.



Aus einer Lösung von 1,4 g o-Nitrobenzaldehyd und 1,6 g Benzoylacetylmonoxim, in der üblichen Weise kondensiert, ließ sich mit Äther ein gelbes schmieriges Produkt gewinnen, das sich beim Übergießen mit verdünntem Ammoniak in gelbe Kristalle verwandelte. Aus Benzol umgelöst zeigten diese den Schmp. 157/158°. Ausbeute 1,9 g.

Analyse:

CH-Bestimmung:

0,1510 g Sbst. gaben: 0,3576 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.

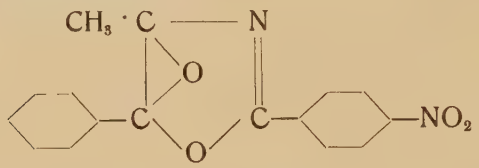
N-Bestimmung:

0,1572 g Sbst. gaben bei t = 22° und p = 761 mm Hg: 13,00 ccm N.

Ber. für $C_{16}H_{12}O_4N_2$ (M. G. 296):	Gefunden:
C = 64,8%	64,60%
H = 4,0%	4,28%
N = 9,4%	9,58%.

p-Nitrobenzaldehyd und Benzoylacetylmonoxim.

2-(4-Nitrophenyl)-4-methyl-5-phenyl-(4,5)-oxido-oxazol.



Schon nach kurzem Einleiten von HCl-Gas in die Lösung von 1,4 g p-Nitrobenzaldehyd und 1,6 g Benzoylacetylmonoxim fiel ein gelber Körper aus. Er löste sich schwer in Alkohol und Benzol. Aus Chloroform umgelöst zeigten die gelben Kristalle den Schmp. 188/189°. Ausbeute 1,5 g.

Analyse:

CH-Bestimmung:

0,1436 g Sbst. gaben: 0,3410 g CO_2 und 0,0526 g H_2O.

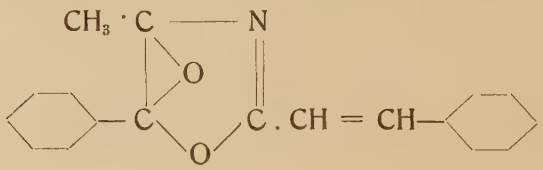
N-Bestimmung:

0,1758 g Sbst. gaben bei t = 24° und p = 760 mm Hg: 14,80 ccm N.

Ber. für $C_{16}H_{12}O_4N_2$ (M. G. 296):	Gefunden:
C = 64,8%	64,77%
H = 4,0%	4,10%
N = 9,4%	9,67%.

Zimtaldehyd und Benzoylacetylmonoxim.

2-Cinnamenyl-4-methyl-5-phenyl-(4,5)-oxido-oxazol.



Beim Versetzen der mit HCl-Gas gesättigten, rot gefärbten Lösung von 1,25 g Zimtaldehyd und 1,6 g Benzoylacetylmonoxim mit Äther fiel ein rotes Öl aus. Dieses löste sich gut in Chloroform, Benzol und Alkohol. Aus den beiden ersten Lösungsmitteln fiel es mit Petroläther, aus dem letzteren mit Wasser wieder aus. Wurde das Öl in Aceton aufgenommen, so schieden sich nach einigen Stunden gelbgefärbte Kristalle aus. Diese ließen sich aus Chloroform umkristallisieren und schmolzen dann zwischen 180—182°.

Das Produkt enthielt wahrscheinlich ein Mol Kristallchloroform, denn das Gewicht nahm im Vaukumexsikkator bis zu 26,17% ab. Dann blieb das Gewicht konstant. Selbst nach 1-stündigem Erhitzen auf 100° veränderte es sich nicht mehr (berechnet für 1 Mol Kristallchloroform 27,64%).

Es handelte sich um ein salzsaures Salz, da auch nach Eintritt der Gewichtskonstanz die Halogenprobe positiv ausfiel. Auch die Analysenresultate stimmen mit den Werten eines salzsauren Produktes überein.

Analyse:

CH-Bestimmuung:

0,1062 g Sbst. gaben: 0,2672 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.

N-Bestimmung:

0,1320 g Sbst. gaben bei t = 20° und p = 746 mm Hg: 5,50 ccm N.

Ber. für $C_{18}H_{15}O_2N$. HCl (M. G. 312,58):	Gefunden:
C = 68,88%	68,72%
H = 5,14%	5,28%
N = 4,46%	4,70%

Die Base dieses Produktes wurde nicht weiter untersucht, da sie nicht kristallin, sondern nur als Öl erhalten werden konnte. Sie wurde dargestellt durch Auflösung des salzsauren Körpers in Alkohol und Wiederausfällen mit Ammoniaklösung.

Kondensationsversuch von Isonitrosophenylaceton mit aromatischen Aldehyden in saurer Lösung.

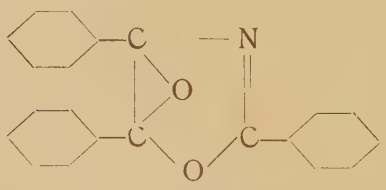
Molekulare Mengen von Benzaldehyd und Isonitrosophenylaceton [1]) wurden in der üblichen Weise mit HCl-Gas zu kondensieren versucht. Aus der braungefärbten Kondensationslösung ließ sich mit Wasser ein gelbes ätherlösliches Öl ausfällen. Bei näherer Untersuchung dieses Produktes stellte sich heraus, daß die Kondensation nicht vor sich gegangen und die Ausgangsprodukte zurückgewonnen waren.

Auch der Kondensationsversuch des Isonitrosophenylacetons mit m-Nitrobenzaldehyd fiel negativ aus.

Kondensationen von Benzilmonoxim mit aromatischen Aldehyden in saurer Lösung.

Benzaldehyd und α-Benzilmonoxim.

2,4,5-Triphenyl-(4,5)-oxido-oxazol.



Aus der mit HCl-Gas gesättigten Lösung von 1 g Benzaldehyd und 2,25 g α-Benzilmonoxim in 15 ccm Eisessig schieden sich beim Hinzufügen von Äther weiße Kristalle aus, die nach dem Trocknen zwischen 145° und 160° schmolzen. Sie enthielten HCl locker gebunden; doch handelte es sich wahrscheinlich nicht um ein salzsaures Salz, denn schon nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol war das Produkt frei von Salzsäure und schmolz dann bei 170/171°.

---

[1]) Darstellung: A. Kolb, A. 291, 280 (1896).

Aus Alkohol umgelöst zeigte der Körper zwar denselben Schmelzpunkt, doch enthielt er wahrscheinlich 3 Mol Kristallwasser, denn das lufttrockene Produkt nahm sowohl im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd bei ca. 20 mm Hg, als auch im Trockenschrank bei 105° um etwa 15% an Gewicht ab (berechnet für 3 Mol Kristallwasser 14,7%).

Ein Versuch, aus der Base in ätherischer Lösung mit Überchlorsäure ein Perchlorat zu fällen, mißlang.

Ausbeute 2,3 g = etwa 70% der Theorie.

Analyse:

CH-Bestimmung (abs. trocken):

0,1283 g Sbst. gaben: 03770 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.

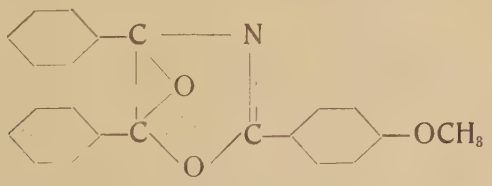
N-Bestimmung:

0,1224 g Sbst. gaben bei t = 21° und p = 768 mm Hg: 4,90 ccm N.

Ber. für $C_{21}H_{15}O_2N$ (M. G. 313):	Gefunden:
C = 80,4%	80,14%
H = 4,8%	5,04%
N = 4,4%	4,70%.

Anisaldehyd und α-Benzilmonoxim.

2-(4-Methoxyphenyl)-4,5-diphenyl-(4,5)-oxido-oxazol.



Aus 1,35 g Anisaldehyd und 2,25 g α-Benzilmonoxim ließ sich in derselben Weise, wie beim Benzaldehyd beschrieben, ein entsprechendes fleischfarbiges Kondensationsprodukt gewinnen. Auch dieses bildete kein salzsaures Salz, denn schon nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol

war es frei von Halogen und zeigte den Schmelzpunkt 194/195°. Die so erhaltenen weißen Kristalle zersetzten sich sehr bald im Licht unter Gelbfärbung.

Ausbeute 1,8 g.

Analyse:

0,1138 g Sbst. gaben: 0,3202 g CO_2 und 0,0534 g H_2O.

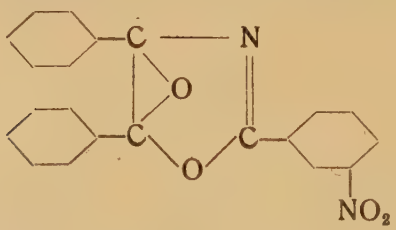
N-Bestimmung:

0,1332 g Sbst. gaben bei t = 23° und p = 739 mm Hg: 5,20 ccm N.

Ber. für $C_{22}H_{17}O_3N$ (M. G. 343):	Gefunden:
C = 76,9%	76,74%
H = 5,0%	5,25%
N = 4,0%	4,37%.

m-Nitrobenzaldehyd und α-Benzilmonoxim.

2-(3-Nitrophenyl)-4,5-dipeny l-(4,5)-oxido-oxazol.



1,6 g m-Nitrobenzaldehyd und 2,25 g α-Benzilmonoxim ergaben, in der üblichen Weise kondensiert, ein gelblichweiß gefärbtes kristallines Produkt. Beim Waschen der Kristalle mit Wasser schlug die Farbe in gelb um. Der Körper löste sich schwer in Alkohol, leicht in Chloroform, mäßig in Benzol. Aus letzterem umgelöst zeigten die Kristalle den Schmelzpunkt 178/179°.

Ausbeute 2 g.

Analyse:

CH-Bestimmung:

0,1228 g Sbst. gaben: 0,3178 g CO_2 und 0,0462 g H_2O.

N-Bestimmung:

0,1136 g Sbst. gaben bei t = 20° und p = 756 mm Hg: 7,70 ccm N.

Ber. für $C_{21}H_{14}O_4N_2$ (M. G. 358):	Gefunden:
C = 70,3%	70,58%
H = 3,9%	4,21%
N = 7,8%	7,85%.

Umwandlung von α-Benzilmonoxim in das β-Derivat.

2,2 g α-Benzilmonoxim wurden in etwa 10 ccm Eisessig gelöst und in die Lösung HCl-Gas geleitet. Nach ungefähr 20-stündigem Stehen war die Lösung zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Das Produkt zeigte nach dem Abfiltrieren und Trocknen den Schmelzpunkt 90°. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Benzol schmolz es bei 70°. Das Produkt wurde dann auf einem Tonteller ca. 24 Stunden an der Luft liegen gelassen. Dabei verwitterten die Kristalle und der Schmelzpunkt stieg auf 112/113°. (Nach Literaturangaben [1]) beträgt der Schmelzpunkt des β-Benzilmonoxims 113/114°.) Ausbeute ca. 1,3 g.

Kondensation von Benzaldehyd mit β-Benzilmonoxim.

0,5 g Benzaldehyd und 1,3 g des nach obigem Verfahren gewonnenen β-Benzilmonoxims werden in ca. 10 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit HCl-Gas gesättigt. Aus dieser Lösung ließen sich nach ca. 15 Stunden mit Äther

[1]) K. Auvers und V. Meyer, B. 22, 1, 546 (1889).

lange weiße Kristallnadeln ausfällen. Diese zeigten, aus Alkohol ausgelöst, den Schmelzpunkt 171/172°. Auch der Mischschmelzpunkt zeigte, daß dieses Produkt identisch war mit dem aus dem α-Derivat und Benzaldehyd erhaltenen. Ausbeute 1,5 g.

Versuch, α-Benzilmonoxim mit Benzylalkohol zu kondensieren.

Aus der mit HCl gesättigten Lösung von 1 g Benzylalkohol und 2,25 g α-Benzilmonoxim schieden sich nach einigen Stunden weiße Kristalle aus, die sich nach dem Abfiltrieren als β-Benzilmonoxim erwiesen. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol zeigten sie den Schmelzpunkt 70°. Aus dem Filtrat ließ sich mit Äther nichts ausfällen. Eine Kondensation war also nicht erfolgt.

Versuch, in dem Kondensationsprodukt von Benzoylacetylmonoxim und Anisaldehyd mit Hydroxylamin eine eventuell vorhandene Ketongruppe nachzuweisen.

Eine Lösung von 1 g Kondensationsprodukt, 0,23 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,19 g KOH in 5 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol wurde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 3 Stunden lang erwärmt. Nach einer Stunde wurden noch einmal 0,1 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 0,1 g KOH hinzugefügt. Nach wiederum einer Stunde noch einmal 0,05 g $NH_2OH \cdot HCl$. Nach etwa 15 Stunden war die ganze Lösung zu einer kristallinen Masse erstarrt. Eine Probe davon, abfiltriert und getrocknet, erwies sich als Ausgangsprodukt. Nun wurde die ganze Lösung noch einmal 8 Stunden lang erwärmt. Die nach dem Erkalten ausgefallenen Kristalle wurden aus Petroläther umkristallisiert. Wiederum lag das Ausgangsmaterial vor. Eine Ketogruppe ist demnach nicht vorhanden.

Versuch, mit Semicarbazid in dem Kondensationsprodukt aus Benzoylacetylmonoxim und Anisaldehyd eine Ketogruppe nachzuweisen.

0,85 g des Kondensationsproduktes und 0,3 g Kaliumacetat wurden in Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0,23 g salzsaures Semicarbazid in wenig Wasser hinzugefügt. Um die dabei auftretende Trübung zu entfernen, wurde noch einmal soviel Alkohol hinzugegeben bis die Lösung wieder klar war. Nach 4-wöchentlichem Stehen fiel beim Hinzufügen von Wasser eine weiße Kristallmasse vom Schmelzpunkt 156/157° aus. Auch diesmal konnte durch einen Mischschmelzpunkt festgestellt werden, daß das Ausgangsprodukt zurückgewonnen worden war. Auch mit Semicarbazid war also keine Ketogruppe nachzuweisen.

Reduktion des Kondensationsproduktes von Benzoylacetylmonoxim und Anisaldehyd.

4 g des Kondensationsproduktes wurden mit etwa 20 g Zinkstaub und 12 ccm Wasser zwei Stunden lang rückfließend gekocht. Nach dem Filtrieren wurde der Rückstand fünfmal und das Filtrat zweimal mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein braunes Öl, das in kurzer Zeit kristallisierte. Beim Zerreiben nahm die Kristallmasse eine gelbliche Farbe an. Aus Alkohol umgelöst ergaben sich weiße Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 89/90°. Ausbeute 1,2 g.

Analyse:

CH-Bestimmung:

1. 0,1440 g Sbst. gaben 0,3948 g CO_2 und 0,0682 g H_2O.
2. 0,1300 g Sbst. gaben 0,3564 g CO_2 und 0,0654 g H_2O.
3. 0,1148 g Sbst. gaben 0,3144 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.

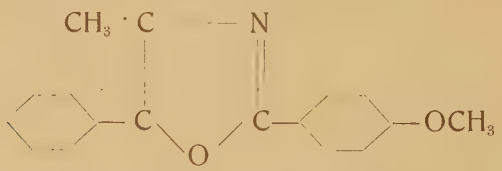
N-Bestimmung:

0,1254 g Sbst gaben bei t = 20° und p = 759 mm Hg:
5,75 ccm N.

Ber. für $C_{34}H_{30}O_5N_2$ (M. G. 546,25):		Gefunden:
1.	C = 74,68%	74,77%
	H = 5,53%	5,30%
2.	„	74,69%
		5,63%
3.	„	74,69%
		5,77%
	N = 5,12%	5,33%.

Da aus den Analysenresultaten zu entnehmen ist, daß zwei Moleküle des Kondensationsproduktes zusammen nur ein Sauerstoff-Atom bei der Reduktion abgegeben haben, wurde die Reduktion noch einmal mit Zink und Eisessig unternommen.

Reduktion des Kondensationsproduktes von Benzoylacetylmonoxim und Anisaldehyd zu 2-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-5-phenyl-oxazol.



2 g des Kondensationsproduktes wurden mit 10 g Zinkstaub und 10 ccm Eisessig zwei Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde filtriert. Aus dem Filtrat fiel beim Versetzen mit Wasser ein gelblich gefärbtes Öl aus und die Lösung nahm eine milchig-weiße Farbe an. Nach kurzer Zeit erstarrte das Öl und die Lösung wurde klar. Aus wenig Alkohol umgelöst resultierten weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 77/78°.

Der Rückstand wurde mit viel Wasser gekocht und nach dem Filtrieren mit heißem Alkohol ausgezogen. Aus dieser Lösung ließ sich mit Wasser ebenfalls noch ein Teil des Reduktionsproduktes gewinnen. Gesamtausbeute 1,4 g.

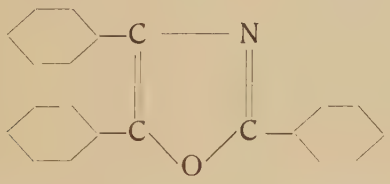
Analyse:

N-Bestimmung:

0,124 g Sbst. gaben bei t = 21° und p = 753 mm Hg:
5,75 ccm N.

Ber. für $C_{17}H_{15}O_2N$ (M. G. 265): N = 5,28%
Gefunden: N = 5,33%.

Reduktion des Kondensationsproduktes von Benzilmonoxim und Benzaldehyd zum Triphenyl-oxazol.



3 g des Kondensationsproduktes wurden mit 15 g Zinkstaub und 15 ccm Eisessig drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei schieden sich weiße Kristalle vom Zinkacetat aus. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und der Rückstand mit viel Wasser ausgekocht, um das Zinkacetat zu entfernen. Darauf wurde er mit heißem Alkohol ausgekocht und wieder filtriert. Aus diesem Filtrat kristallisierte beim Abkühlen ein weißes Produkt, das nach einmaligem Umkristallisieren bei 114/115° schmolz. Eine Mischprobe mit Triphenyl-oxazol ergab keine Depression des Schmelzpunktes.

Das Eisessig-Filtrat enthielt nur Spuren des Reduktionsproduktes, denn beim Hinzufügen von Wasser zeigte sich nur eine leichte Trübung.

Ausbeute: 2,35 g = 78,5% der Theorie.

Analyse:

CH-Bestimmung:

0,1566 g Sbst. gaben: 0,4864 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.

N-Bestimmung:

0,1110 g Sbst. gaben bei t = 20° und p = 756 mm Hg: 4,80 ccm N.

Ber. für $C_{21}H_{15}ON$ (M. G. 297):	Gefunden:
C = 84,8 %	84,71 %
H = 5,1 %	5,28 %
N = 4,7 %	5,01 %

Versuch, das Reaktionsprodukt von Diacetylmonoxim und Anisaldehyd in saurer Lösung zu reoxydieren.

1 g des Reaktionsproduktes, dargestellt nach der Vorschritt von O. Diels [1]) ,wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und soviel Perhydrol hinzugefügt bis die Lösung gerade anfing, sich zu trüben. Darauf wurde sie mit HCl-Gas gesättigt. Nach 2 Tagen konnte mit Wasser ein weißes Produkt ausgefällt werden, das nach dem Waschen mit verdünntem Ammoniak und dem Umkristallisieren aus Alkohol denselben Schmelzpunkt zeigte wie das Ausgangsprodukt. Auch ein Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression; es war war also der Ausgangskörper zurückgewommen worden.

Versuch, dasselbe Reduktionsprodukt in alkalischer Lösung zu reoxydieren.

1 g des Reduktionsproduktes wurde in kalt gesättigter methylalkoholischer KOH-Lösung aufgenommen und Perhydrol bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt. Nach ca. 24 Stunden hatten sich lange weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 70/71° ausgeschieden. Auch diesmal zeigte der

[1]) O. Diels und D. Riley, B. 48, 897 (1915).

Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial keine Depression.

Die beiden vorstehenden Versuche wurden in derselben Weise auch mit den reduzierten Kondensationsprodukten von Benzoylacetylmonoxim mit Anisaldehyd und Benzilmonoxim mit Benzaldehyd ausgeführt. Auch dabei fiel jedesmal der Versuch negativ aus.

Versuche zum Nachweis eines Oxidosauerstoffs [1]) in den Kondensationsprodukten.

Eine Messerspitze der zu untersuchenden Substanzen wurde jeweilig in ca. 1 cm^3 Eisessig aufgenommen und 1 Kristall Jodkalium hinzugefügt. Diese Lösung wurde neben einer Vergleichslösung, die nur aus Eisessig und Jodkalium bestand, bis zum Sieden erhitzt. Dabei beobachtete man einen deutlichen Unterschied in der auftretenden Farbe. Während die Vergleichslösung sich durch ausgeschiedenes Jod nur schwach gelb färbte, zeigten die Versuchslösungen der Oxido-Körper eine mehr oder weniger tiefe, braune Färbung. Der Versuch fiel positiv aus bei bei allen vorstehenden Kondensationsprodukten, die in saurer Lösung gewonnen wurden. Negativ verlief die Probe bei den reduzierten Kondensationsprodukten, beim Diacetyl-, Benzoylacetyl- und Benzilmonoxim. Da somit weder die Ausgangsprodukte unter denselben Bedingungen, noch auch die reduzierten Kondensationsprodukte Jodabscheidung zeigen, kann dieselbe nur durch ein O-Atom bedingt sein, welches in besonders leichter Weise abgegeben wird, was bekanntlich bei sogenannten Oxido-Körpern der Fall ist.

Bei den reduzierten Kondensationsprodukten bildete das mit Wasser und Zink reduzierte Produkt aus Benzoylmonoxim und Anisaldehyd in Bezug auf diese Probe eine Ausnahme. Auch in diesem Falle war der Versuch posi-

---

[1]) Sven Bodforss, B. 49, 2801 (1916).

tiv, wenn auch die Jodabscheidung eine geringere war als bei den nicht reduzierten Körpern. Diese Tatsache scheint die aus den Analysenresultaten abgeleitete Ansicht zu stützen, daß bei dieser Reduktion der Körper nur zum Teil reduziert worden ist.

Alle vorstehend beschriebenen Oxidokörper schmelzen unter Zersetzung und haben nur eine bedingte Beständigkeit. Sie werden durch die Einwirkung des Lichtes alle mehr oder weniger schnell zersetzt. Einige, wie z. B. die Kondensationsprodukte von Benzaldehyd und Salizylaldehyd mit Diacetylmonoxim gehen dabei in ein braunes Harz über, während man bei den anderen äußerlich nur eine dunklere Farbe als die ursprüngliche beobachtet.

Selbst in der Dunkelheit sind diese Substanzen nur eine begrenzte Zeit haltbar. So wurde beispielsweise bei den Produkten aus Piperonal und Zimtaldehyd mit Diacetylmonoxim und bei denjenigen aus Benzaldehyd, o- und m-Nitrobenzaldehyd mit Benzoylacetylmonoxim, nachdem sie einige Monate in einem braunen Exsikkator aufbewahrt worden waren, eine Depression des Schmelzpunktes von rund 10° beobachtet, obgleich die Körper äußerlich kaum verändert aussahen.

Versuch, Benzaldoxim und Diacetyl in saurer Lösung zu kondensieren.

Aus einer mit HCl gesättigten Lösung von 1 g Benzaldoxim und 1 g Diacetyl in 5 ccm Eisessig ließ sich mit Äther ein gelbes Öl ausfällen. Dieses wurde beim Behandeln mit verdünnter Ammoniaklösung fest und zeigte den Schmelzpunkt 160—165°. Es ließ sich jedoch nicht, wie das entsprechende Produkt aus Benzaldehyd und Diacetylmonoxim aus Wasser umkristallisieren, da es darin unlöslich war. Es löste sich, wenn auch schwer, in Alkohol und fiel aus der Lösung beim Erkalten in weißen Kristallen aus, die bei 215—217° schmolzen.

Es war also offensichtlich ein anderes Produkt als das erwartete entstanden.

Für die allseitige Förderung und stets liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Dilthey, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

LEBENSLAUF.

Ich, Johannes Friedrichsen, ev. Konfession, wurde als Sohn des Landwirts Hinrich Friedrichsen und seiner Ehefrau Anna, geb. von der Lieth, am 4. Februar 1903 zu Hollingstedt (Kreis Schleswig) geboren. Nach neunjährigem Besuch der Volksschule kam ich 1918 in die Privatschule von A. Ernst in Neumünster i. Holst., um auf die Untersekunda der dortigen Oberrealschule vorbereitet zu werden. Im Herbst 1919 bestand ich die Aufnahme- und Ostern 1923 die Reifeprüfung. Von Ostern 1923 bis Ostern 1925 studierte ich Chemie in Marburg, bis Ostern 1926 in Wien, bis Ostern 1927 in Giessen und seitdem in Bonn. Im November 1926 legte ich in Giessen das erste Verbandsexamen und Anfang Oktober 1928 in Bonn das zweite ab. Anschließend begann ich die vorliegende Arbeit, deren experimentellen Teil ich Anfang Mai 1930 beendete.